



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 32 317 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 07 F 5/02
C 07 F 1/02
H 01 M 6/16
H 01 M 10/40

⑲ Aktenzeichen: 199 32 317.8
⑳ Anmeldetag: 10. 7. 1999
㉑ Offenlegungstag: 11. 1. 2001

DE 199 32 317 A 1

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Schmidt, Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE;
deMeijere, Armin, Prof. Dr., 37077 Göttingen, DE;
Leonov, Andrej, 37077 Göttingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Lithiumkomplexsalzen zur Anwendung in elektrochemischen Zellen
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumkomplexsalzen und deren Anwendung in elektrochemischen Zellen.

DE 199 32 317 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumkomplexsalzen und deren Anwendung in elektrochemischen Zellen.

5 Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

10 Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{CoNi}_2\text{Me}_2)\text{O}_2$ oder andere Lithium-Interkalation und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder anderen Lithium-Interkalation und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

Die gängigen Lithiumleitsalze lassen verschiedene Nachteile erkennen. Einige Leitsalze weisen geringe Zyklisierausbeuten auf (z. B. LiBF_4). Andere Leitsalze verfügen über eine geringe thermische Stabilität (z. B. LiPF_6), und wieder andere Leitsalze sind wegen ihrer Giftigkeit und geringen Umweltverträglichkeit (z. B. LiAsF_6) nicht besonders geeignet.

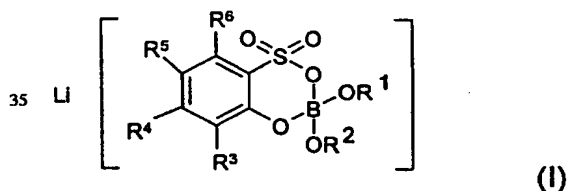
In WO 98/07 729 wird daher eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithium-Boratkomplexe, beschrieben. In Zyklisierungsversuchen haben diese Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen. In Kombination mit anderen Salzen weisen diese Komplexe einen synergistischen Stabilisierungseffekt gegenüber einer Oxidation auf.

Mit Lithiumbis[5-fluoro-2-olato-benzensulfonato(2-),O,O']borat(1-) wird ein Leitsalz beschrieben, das aufgrund seiner Eigenschaften als vielversprechendes Leitsalz zum Einsatz in Lithiumionen-Batterien zu bewerten ist. Problematisch ist jedoch die kostenintensive und komplizierte Synthese der Vorstufen.

25 In der Literatur (Speier, The Preparation and Properties of (Hydroxyorgano)-silanes and related compounds, J. Am. Chem. Soc. 20 (1952), 1003) wird die Synthese von 2-Hydroxy-benzolsulfonsäuren und ihren Derivaten bisher nur in einem aufwendigen dreistufigen Verfahren mit Gesamtausbeuten im Bereich zwischen 40 und 70% beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein einfaches Verfahren zur Synthese von Lithiumkomplexsalzen zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel



40 wobei
R¹ und R² gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann haben

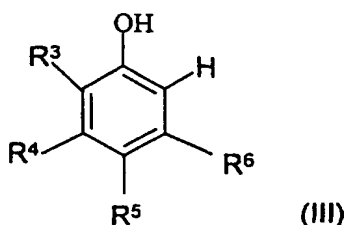
45 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxyl (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann haben

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxybenzoesäure, Hydroxynaphthalen-1-carboxyl, Hydroxynaphthalen-2-carboxyl, Hydroxybenzoesäure, Hydroxynaphthalen-1-sulfon, Hydroxynaphthalen-2-sulfon, der unsubstituiert oder ein- bis 50 vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben R³-R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

55 1. Alkyl (C₁ bis C₆), Alkyloxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen
Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆),
Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann
Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxy (C₁ bis C₆)
oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann
dadurch gekennzeichnet, daß

60 a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol (III) in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,
b) das Zwischenprodukt (IV) aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
c) das Zwischenprodukt (II) aus b) mit Lithiumtetramethanolatborat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt (I) isoliert wird.

Es wurde gefunden, daß ausgehend von 3-, 4-, 5-, 6-substituierten Phenol (III) in einer 3-stufigen Synthese Lithiumkomplexsalze hergestellt werden können. Das Edukt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel:



R^3 - R^5 können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

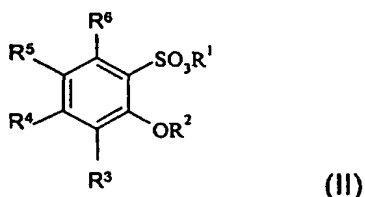
1. Alkyl (C_1 bis C_6), Alkyloxy (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann.

Das Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (II):



wobei R^1 und R^2 jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 H, Alkyl mit 1 bis 6 C Atomen und Trialkylsilyl (mit Alkyl C_1 bis C_6)

R^3 - R^6 können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C_1 bis C_6), Alkyloxy (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

kann in Ausbeuten zwischen 80 und 90% synthetisiert werden.

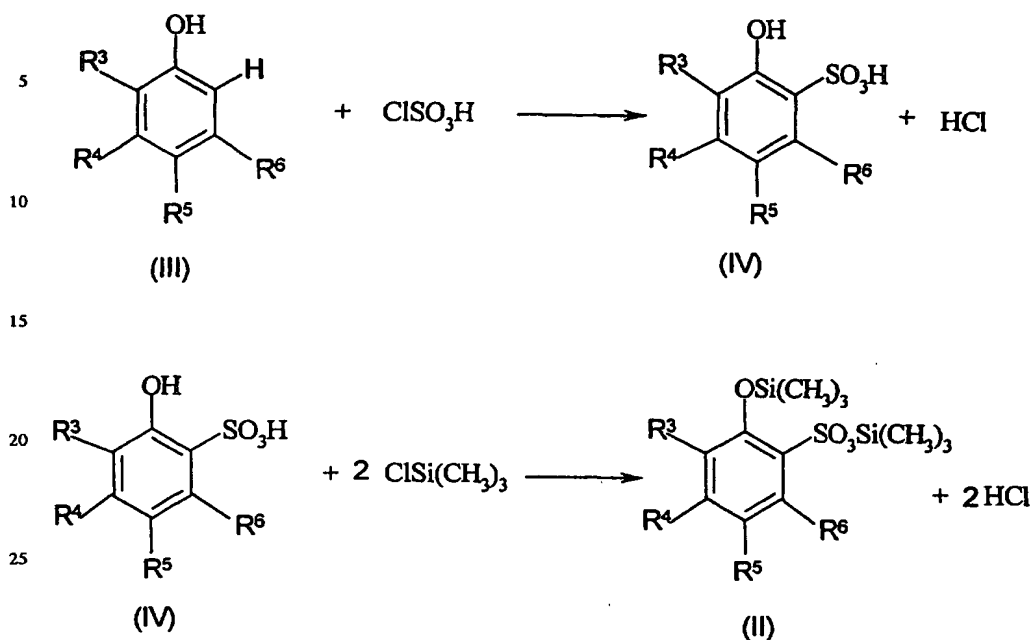
Das Endprodukt der allgemeinen Formel (I) kann allein oder in Kombination mit anderen Lithiumsalzen und/oder Boratkomplexen in Elektrolyten von Lithiumbatterien eingesetzt werden. Dabei muß auf einen sehr geringen Gehalt an natriumhaltigen Verunreinigungen geachtet werden. Aufgrund der elektrochemischen Eigenschaften (Natrium ist unedler als Lithium) werden sonst Natriumionen in die Struktur der negativen Elektroden eingebaut. Dies führt letztendlich zum Ausfall der Batterie. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf die Verwendung von Natrium verzichtet werden.

Damit sind die erfindungsgemäß hergestellten Lithiumboratkomplexe besonders für die Verwendung in elektrochemischen Zellen geeignet. Die Lithiumboratkomplexe können mit anderen Lithiumsalzen oder auch mit Boratkomplexen in Elektrolyten für sekundäre Lithiumbatterien verwendet werden.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

DE 199 32 317 A 1

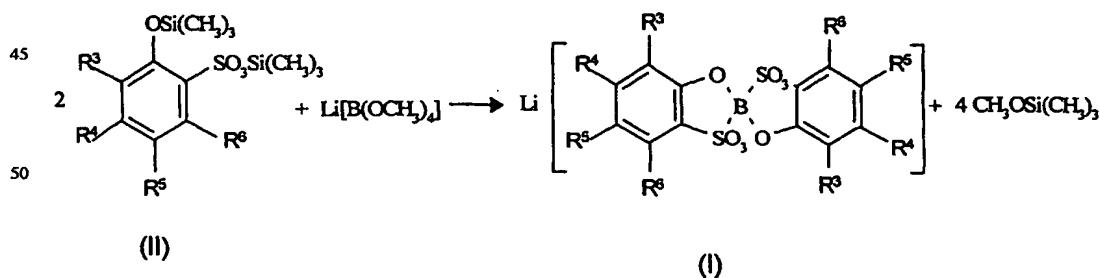
Darstellung des Zwischenproduktes (II)



30 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol (III) wird unter Schutzgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 30 min bis 2 Stunden bei Temperaturen zwischen 10 und 30°C, bevorzugt bei Raumtemperatur, ein 5–20%-iger Überschuß Chlorsulfonsäure zugegeben. Das ausgefallene Produkt (IV) wird nach einer Reaktionszeit von 20 bis 40 Stunden, in der Regel nach 24 Stunden, unter Schutzgasatmosphäre abgesaugt, mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen und im Vakuum getrocknet.

35 Zu diesem Zwischenprodukt (IV) wird unter Schutzgasatmosphäre ein 1,5 bis 4-facher Überschuß der stöchiometrischen Menge Chlortrimethylsilan gegeben und bis zum Siedepunkt erhitzt. Nach dem Abklingen der lebhaften HCl-Entwicklung wird noch einmal die gleiche Menge Chlortrimethylsilan zugegeben und die Lösung 50–100 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Edukt wird nach dem Erkalten unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert. Das überschüssige Chlortrimethylsilan wird bei leicht vermindertem Druck entfernt und das Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (II) durch fraktionierte Destillation isoliert.

Umsetzung zum Lithiumkomplexsalz



55 Zur Herstellung des Lithiumkomplexsalzes (I) wird Lithiumtetraalkoholatoborat in einem polaren aprotischen Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Als Lösungsmittel kann ein Lösungsmittel aus der Gruppe Acetonitril, Aceton, Nitromethan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Methyläthylcarbonat verwendet werden. Nach der Zugabe stöchiometrischer Mengen des Zwischenproduktes (II) wird eine halbe Stunde bis 5 Stunden, bevorzugt 45 min bis 90 min, bei Temperaturen zwischen 40 und 70°C gerührt. Das gebildete Silan und das Lösungsmittel werden unter leicht vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

65 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

DE 199 32 317 A 1

Beispiele

Beispiel 1

5-Fluoro-2-hydroxybenzolsulfonsäure

5

200 g (1.78 mol) 4-Fluorphenol wird unter Stickstoff-Atmosphäre in 1300 ml CHCl_3 (destilliert, über CaCl_2 getrocknet) gelöst. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Rühren 131 ml (229 g = 1.96 mol) Chlorsulfonsäure, wobei man anfangs eine lebhafte HCl -Entwicklung beobachtet, die 30 min nach Beendigung abklingt und nach weiteren 3 Stunden vollständig beendet ist. Das ausgefallene Produkt wird nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Schutzgas abgesaugt, 2 mal mit je 200 ml CHCl_3 gewaschen und im Vakuum bei 1333 Pa und Raumtemperatur in 3 Stunden getrocknet.

10

Das Produkt ist ein grauweißes, stark hygroskopisches Pulver.

Ausbeute: 302 g (88%)

Schmelzpunkt: 110–114°C (geschlossene Kapillare)

15

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO):

δ = 6.77 (dd, $^3J_{\text{H}3-\text{H}4}$ = 8.9 Hz, $^4J_{\text{H}3-\text{F}}$ = 4.6 Hz, 1H, H-3),

7.04 (dt, $^3J_{\text{H}4-\text{H}3}$ = 8.9 Hz, $^4J_{\text{H}4-\text{H}5}$ = 3.3 Hz, $^3J_{\text{H}4-\text{F}}$ = 8.9 Hz, 1H, H-4),

7.16 (dd, $^3J_{\text{H}6-\text{F}}$ = 8.4 Hz, $^4J_{\text{H}6-\text{H}4}$ = 3.3 Hz, 1H, H-6),

12.32 (br. s, 2H, OH, SO_3H)

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO):

δ = 113.46 (+, d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 24.0 Hz, C-6),

118.47 (+, d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 7.4 Hz, C-3),

118.53 (+, d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 23.0 Hz, C-4)

131.79 (C_{quat} , d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 5.8 Hz, C-1),

25

150.22 (C_{quat} , d, $^4J_{\text{C-F}}$ = 1.8 Hz, C-2),

155.10 (C_{quat} , d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 236.3 Hz, C-5)

MS (70 eV, EI), m/z (%):

194 (2) [$\text{M}^+ + 2$], 193 (3) [$\text{M}^+ + 1$], 192 (54) [M^+], 174 (44), 126 (23), 110 (65), 98 (15), 82 (100), 63 (16), 57 (20)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{FS}$: gef. 191.9892 (korrekte HRMS)

30

Beispiel 2

5-Fluor-2-trimethylsilyloxy-benzolsulfonsäuretrimethylsilylester

35

Zu 302 g (1.57 mol) 5-Fluoro-2-hydroxybenzolsulfonsäure gibt man unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur unter Rühren 794 ml (683 g, 6.28 mol) Chlortrimethylsilan und erhitzt die Mischung bis zum Sieden. Nach Abklingen der lebhaften HCl -Entwicklung werden noch einmal 794 ml Chlortrimethylsilan zugegeben und die trübe Lösung 96 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird nach Erkalten unter Schutzgas abfiltriert, das überschüssige Chlortrimethylsilan bei 40–50°C unter leicht vermindertem Druck (ca. 4000 Pa) entfernt und das Produkt durch fraktionierte Destillation im Vakuum gewonnen.

40

Das Produkt ist eine farblose, viskose, stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 496 g (93%)

Siedepunkt: 93–96°C/1,333 Pa

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO):

45

δ = 0.32 (s, 9H, OTMS),

0.36 (s, 9H, OTMS),

6.87 (dd, $^3J_{\text{H}3-\text{H}4}$ = 9.0 Hz, $^4J_{\text{H}3-\text{F}}$ = 4.3 Hz, 1H, H-3),

7.16 (ddd, $^3J_{\text{H}4-\text{H}3}$ = 9.0 Hz, $^4J_{\text{H}4-\text{H}6}$ = 3.2 Hz, $^3J_{\text{H}4-\text{F}}$ = 7.6 Hz, 1H, H-4),

7.57 (dd, $^4J_{\text{H}6-\text{H}4}$ = 3.2 Hz, $^3J_{\text{H}6-\text{F}}$ = 8.0 Hz, 1H, H-6)

50

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3):

δ = 0.38 (+, OTMS),

0.43 (+, OTMS),

116.23 (+, d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 26.4 Hz, C-6),

121.08 (+, d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 23.0 Hz, C-4),

55

121.70 (+, d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 7.4 Hz, C-3),

130.99 (C_{quat} , d, $^3J_{\text{C-F}}$ = 7.3 Hz, C-1),

149.82 (C_{quat} , d, $^4J_{\text{C-F}}$ = 2.6 Hz, C-2),

155.77 (C_{quat} , d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 243.2 Hz, C-5)

MS (70 eV, EI), m/z (%): 336 (3) [M^+], 321 (33), 264 (43), 249 (60), 233 (96), 169 (39), 147 (59), 75 (100), 73 (76), 45 (18)

60

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{FSSi}_2$: gef. 336.0683 (korrekte HRMS)

Elementaranalyse:

berechnet: 42.82% C; 6.29% H;

gefunden: 42.57% C; 6.30% H.

65

DE 199 32 317 A 1

Beispiel 3

Lithiumbis[5-fluoro-2-olato-benzoesulfonato(2-)-O,O']borat(1-)

2.81 g (19.8 mmol) Lithiumtetramethanolatoborat(1-) werden unter Schutzgas in 100 ml Dimethylcarbonat (DMC) suspendiert. Nach Zugabe von 13.35 g (39.7 mmol) 5-Fluor-2-trimethylsilyloxybenzoesulfonsäuretrimethylsilylester entsteht eine klare Lösung. Diese wird eine Stunde bei 45–50°C gehalten, wobei eine leichte Trübung eintritt. Das gebildete Silan wird zusammen mit dem Lösungsmittel bei 50°C unter leicht vermindertem Druck abgezogen und das erhaltene Rohprodukt 24 Stunden bei 70°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird viermal aus Toluol/DMC umkristallisiert. Eine bei den ersten zwei Reinigungsschritten auftretende Trübung wird durch Filtration über eine Glasfritte entfernt. Das Lithiumsalz wird bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 1 bis 10 Pa bei einer Temperatur von 70°C getrocknet.

Das Produkt fällt in Form farbloser Kristallnadeln an.

¹H-NMR (250 MHz, [D₆] DMSO):

δ = 7.08 (dd, ³J_{H3-H4} = 8.9 Hz, ⁴J_{H3-F} = 4.4 Hz, 2H, H-3, H-3'),
7.40 (dt, ³J_{H4-H3} = 8.9 Hz, ⁴J_{H4-H6} = 3.2 Hz, ⁴J_{H4-F} = 8.9 Hz, 2H, H-4, H-4'),
7.50 (dd, ³J_{H6-H4} = 3.2 Hz, ³J_{H6-F} = 8.9 Hz, 2H, H-6, H-6')

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃):

δ = 110.6 (+, d, ²J_{C-F} = 25.7 Hz, C-6),
121.3 (+, d, ²J_{C-F} = 22.9 Hz, C-4),
121.4 (+, d, ³J_{C-F} = 7.9 Hz, C-3),
125.3 (C_{quart}, ³J_{C-F} = 7.6 Hz, C-1),
148.9 (C_{quart}, ⁴J_{C-F} = 2.2 Hz, C-2),
155.2 (C_{quart}, ¹J_{C-F} = 240.0 Hz, C-5)

AAS: Lithiumgehalt:

berechnet: 1.74%; gefunden: 1.75%.

Beispiel 4

Oxidationsstabilität von Lithiumbis[5-fluoro-2-olatobenzoesulfonato(2-)-O,O']borat(1-)

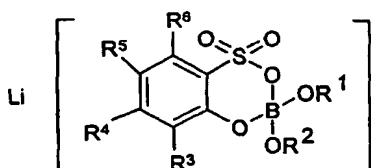
In einer Meßzelle mit Platinarbeits Elektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf 5 V gegen Li/Li⁺ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

Elektrolyt: 0.42 mol/kg_{Li} Lithiumbis[5-fluoro-2-olatobenzoesulfonato(2-)-O,O']borat(1-) in EC/DMC (1 : 1)

Das Oxidationspotential konnte zu 4,5 V gegen Li/Li⁺ bestimmt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel



(I)

wobei

R¹ und R² gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoesulfonyl, Hydroxynaphthalinsulfonyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

R³–R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

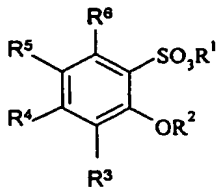
Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

DE 199 32 317 A 1

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol (III) in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,
- b) das Zwischenprodukt (IV) aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
- c) das Zwischenprodukt (II) aus b) mit Lithiumtetramethanolborat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt (I) isoliert wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

wobei R¹ und R² jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

R¹, R² H, Alkyl mit 1 bis 6 C Atomen und Trialkylsilyl (mit Alkyl C₁ bis C₆),

R³-R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C₁ bis C₆), Alkyloxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte a) und b) gemäß Anspruch 1 durchgeführt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zwischenprodukt (II) in Schritt c) in einem polaren aprotischen Lösungsmittel suspendiert wird.

4. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

5. Verwendung der Lithiumkomplexsalze der Formel (I) hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 als Elektrolyt in elektrochemischen Zellen.

6. Verwendung der Lithiumkomplexsalze der Formel (I) hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 mit anderen Lithiumsalzen und/oder Boratkomplexen in Elektrolyten für sekundäre Lithiumbatterien.